

Procédé de production d'hydrogène par adsorption et installation pour la mise en œuvre de ce procédé.

5 La présente invention concerne les procédés de production/épuration d'hydrogène par adsorption à variation de pression dans une unité PSA d'un gaz de charge à une première pression contenant de l'hydrogène avec envoi de résiduaire comprimé dans un réseau de distribution du mélange gazeux combustible à une deuxième pression et contenant également de l'hydrogène et destiné à alimenter divers postes utilisateurs sur le site ou à proximité.

10 Dans les installations classiques de production d'hydrogène à partir d'un gaz de charge, l'hydrogène est produit, aux pertes de charge près, à la pression haute du gaz de charge, le résiduaire du PSA étant quant à lui généralement évacué en basse pression dans un réseau de distribution de mélange gazeux combustible (dit « réseau fuel gaz ») présent sur les grands sites industriels et véhiculant des mélanges d'hydrocarbure et d'hydrogène moyenne pression issus de purges diverses et destinés à être brûlés, notamment dans une chaudière pour produire de la vapeur.

15 Ces unités PSA présentent le défaut d'être limitées en rendement d'extraction, ce qui fait qu'une partie non négligeable de l'hydrogène du gaz de charge est perdu dans le résiduaire et dans le réseau de mélange gazeux combustible.

20 Pour passer d'un rendement légèrement supérieur à 72% à un rendement légèrement supérieur à 80%, il a été proposé de multiplier les équilibrages entre les bouteilles de l'unité PSA, ce qui nécessite néanmoins un investissement important (plus grand nombre d'adsorbeurs, généralement unitairement plus gros).

25 Une deuxième approche pour améliorer le rendement consiste à diminuer la pression de régénération en extrayant le résiduaire sous une pression réduite légèrement supérieure à la pression atmosphérique, le rendement pouvant alors atteindre, au prix de l'adjonction d'un compresseur, des valeurs de l'ordre de 90%.

Par ailleurs, en recyclant, avec compression, une partie du résiduaire PSA dans le gaz de charge, on peut atteindre des rendements de l'ordre de 95%, mais au prix d'un compresseur supplémentaire.

La présente invention a pour objet de proposer un procédé de production 5 d'hydrogène amélioré permettant, sans surcoûts significatifs, d'obtenir des rendements supérieurs à 95%, atteignant, voire dépassant les 100%.

Pour ce faire, le procédé selon l'invention comprend en outre l'étape de prélever dans le réseau de distribution une fraction de mélange gazeux combustible, de la comprimer sensiblement à la pression du gaz de charge et de 10 l'injecter comme gaz de charge additionnel dans l'unité PSA, par exemple en mélange dans le gaz de charge.

En effet, alors que, même avec un gaz de charge riche en hydrogène, par exemple avec une teneur en hydrogène supérieure à 70%, la composition du résiduaire devient rapidement pauvre lorsqu'on augmente le rendement de 15 l'unité PSA, tombant rapidement au-dessous de 30% dès que les rendements d'extraction deviennent supérieurs à 85%, les inventeurs ont mis en évidence que, dans la majorité des cas, la teneur en hydrogène dans le réseau de distribution de mélange gazeux combustible était supérieure à ces valeurs, généralement de l'ordre de 35 à 50%, et qu'il était donc judicieux de constituer 20 une alimentation secondaire de l'unité PSA avec ce fluide riche en hydrogène plutôt qu'avec du résiduaire recyclé.

Avec le procédé selon l'invention, pour une même production on aura besoin d'introduire moins de gaz de charge, diminuant ainsi la compression nécessaire et généralement la taille de l'unité PSA pour un gain en énergie et en 25 investissement. Il devient également possible, pour une même quantité d'impuretés introduites dans l'unité PSA et/ou pour une même quantité de gaz comprimé, de traiter sensiblement plus d'hydrogène et d'augmenter la production pour atteindre, comme susmentionné, des rendements supérieurs à 98%.

30 L'utilisation de lits multiples, mettant en œuvre des adsorbants différents à fonctionnalités spécifiques, tels que l'alumine activée, les gels de silices, les charbons actifs et les zéolithes adéquates, permet de gérer avec précision

l'introduction dans les PSA de constituants non désirés normalement non présents dans le gaz de charge principal.

La présente invention a également pour objet une installation pour la mise en œuvre de ce procédé, comprenant :

- 5 - au moins une conduite de fourniture de gaz de charge ;
- au moins une ligne d'un réseau de distribution de mélange gazeux combustible ;
- au moins une unité PSA de séparation de gaz par adsorption ayant une entrée reliée à la conduite de gaz de charge, une sortie de gaz de production et 10 au moins une sortie de gaz résiduaire ;
- un premier compresseur reliant la sortie de gaz résiduaire à la ligne de mélange gazeux combustible ; et
- un deuxième compresseur reliant la ligne de mélange gazeux compressible à l'entrée de l'unité PSA, typiquement à la conduite de gaz de charge.

Selon une caractéristique plus particulière de l'invention, les premier et deuxième compresseurs utilisent des sous-ensembles communs et constituent par exemple des étages différents de compression sur une ligne d'arbres commune.

20 Avec un tel agencement, l'adjonction de l'alimentation secondaire de l'unité PSA obtenue en comprimant une fraction prélevée sur le réseau de distribution de mélange gazeux combustible permet, à bon compte par rapport à une solution classique, d'augmenter le rendement d'extraction en hydrogène et ce, de façon plus efficace que par la mise en œuvre d'un recyclage d'une partie 25 du résiduaire de l'unité PSA.

La présente invention sera maintenant décrite en relation avec un mode de réalisation donné à titre illustratif mais nullement limitatif, faite en relation avec le dessin annexé, sur lequel :

- la figure 1 est une vue schématique d'une installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Sur la figure unique, on reconnaît une unité PSA de production d'hydrogène par adsorption à variation de pression 1 comprenant au moins quatre adsorbeurs contenant chacun au moins un adsorbant capable de séparer

l'hydrogène d'un mélange gazeux contenant de l'hydrogène, typiquement un charbon actif et/ou une zéolite.

5 L'unité PSA 1 comporte une entrée 2 recevant un gaz de charge à haute pression, typiquement entre 15 et 45 bars, dans une conduite 3 provenant par exemple d'une unité de réformage catalytique et contenant au moins 60%, avantageusement au moins 70% d'hydrogène. L'unité PSA 1 comporte une sortie 4 pour l'alimentation d'une conduite 5 de fourniture, sensiblement à la même pression que le gaz de charge d'hydrogène à pureté élevée vers des postes utilisateurs 6 du site.

10 L'unité PSA 1 comporte au moins une sortie de gaz résiduaire 7, appauvri en hydrogène, acheminé, via une conduite 8 incorporant un compresseur d'extraction 9, vers une ligne 10 convoyant sur le site un mélange gazeux combustible destiné à alimenter d'autres postes utilisateurs, typiquement des brûleurs 11 pour la chauffe d'éléments actifs ou passifs du site industriel, et 15 contenant au moins 30%, avantageusement entre 35 et 50% d'hydrogène.

Avec cet agencement, le gaz résiduaire est extrait, à la sortie 7, à une pression basse, de l'ordre de 1,1 à 2 bars, et est comprimé, par le compresseur 9 à la pression régnant dans la ligne 10, typiquement comprise entre 3 et 8 bars.

20 Selon un aspect de l'invention, une conduite 12 incorporant un compresseur 13 relie un point de la ligne 10 en amont de la zone de raccordement de la ligne 10 avec la conduite 8 à la conduite de fourniture de gaz de charge 3, le compresseur 13 portant la fraction du flux de mélange gazeux combustible prélevé dans la ligne 10 à la pression haute de la conduite 3 pour 25 réinjecter dans le gaz de charge une quantité additionnelle d'hydrogène disponible dans le mélange gazeux combustible.

Selon un aspect de l'invention, les compresseurs 9 et 13 sont agencés pour mettre en commun certains sous-ensembles, par exemple une centrale d'huile commune, un système de réfrigération commun, voire un système d'entraînement commun, comme figuré par la ligne 14 sur la figure.

30 Ainsi, de préférence, les deux compresseurs 9 et 13 sont regroupés dans une seule machine avec un ou plusieurs étages dédiés à chacun des compresseurs, lesdits étages pouvant être des pistons, des roues, des vis.

En intégrant ainsi des fonctionnalités des deux compresseurs, on peut aboutir à des économies d'échelle de l'ordre de 30 à 40% sur l'investissement.

Quoique l'invention ait été décrite en relation avec des modes de réalisation particuliers, elle ne s'en trouve pas limitée, mais est susceptible de 5 modifications et de variantes qui apparaîtront à l'homme du métier dans le cadre des revendications ci-après.

Ainsi, l'injection dans l'unité PSA 1 d'une partie du flux de mélange gazeux combustible, via la conduite 12, peut être effectuée séparément de l'admission de gaz de charge principal 3 dans l'unité PSA 1 si le cycle retenu 10 pour cette dernière le permet (en particulier dans le cas de plusieurs bouteilles simultanément en phase de production).

Par ailleurs, également selon les cycles de l'unité PSA 1, on peut injecter une partie du résiduaire disponible en sortie 7 de l'unité PSA 1 directement dans le réseau 10, sans compression, par exemple au début de la dépressurisation 15 d'un adsorbeur, le résiduaire étant ensuite comprimé par le compresseur lorsque la pression dans la bouteille d'adsorbeur diminue.

Enfin, le prélèvement d'un flux de mélange gazeux de combustion peut se faire sur un réseau fonctionnant en parallèle au réseau 10 recevant le résiduaire de l'unité PSA, pourvu que ce réseau parallèle véhicule un mélange gazeux 20 contenant au moins 30% d'hydrogène.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'hydrogène par adsorption à variation de
5 pression dans une unité PSA d'un gaz de charge à une première pression (P_1)
contenant de l'hydrogène avec envoi de résiduaire comprimé dans un réseau de
distribution de mélange gazeux combustible à une deuxième pression (P_2),
inférieure à la pression (P_1), et contenant de l'hydrogène, comprenant l'étape de
10 prélever une fraction de mélange gazeux combustible circulant dans le réseau,
de la comprimer sensiblement à la première pression (P_1) et de l'injecter comme
gaz de charge additionnel dans l'unité PSA.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend
l'étape d'injecter la fraction de mélange gazeux combustible dans le gaz de
charge.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la
première pression (P_1) est comprise entre 15 et 45 bars environ et la deuxième
pression (P_2) est comprise entre 3 et 8 bars environ.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé
en ce que le résiduaire est extrait de l'unité d'adsorption à variation de pression
20 à une troisième pression (P_3) comprise entre 1,1 et 2 bars environ.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé
en ce que le mélange gazeux combustible contient au moins 30% d'hydrogène.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le mélange
gazeux combustible contient entre 35 et 50% d'hydrogène, environ.

7. Installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des
revendications précédentes, comprenant :

- au moins une conduite de fourniture de gaz de charge (3) ;
- au moins une ligne (10) d'un réseau de distribution de mélange
gazeux combustible ;
- au moins une unité PSA (1) de séparation de gaz par adsorption
ayant une entrée (2) reliée à la conduite de gaz de charge (3), une sortie de gaz
de production (4) et au moins une sortie (7) de gaz résiduaire ;

- un premier compresseur (9) reliant la sortie de gaz résiduaire (7) à la ligne (10) ; et
 - un deuxième compresseur (13) reliant la ligne (10) à l'entrée (2) de l'unité PSA.

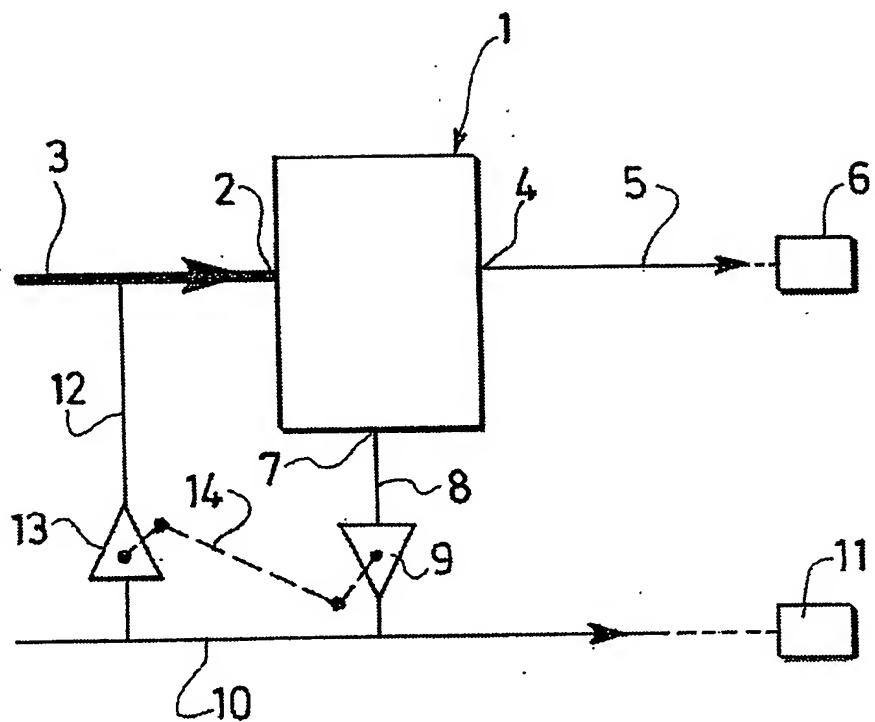
5 8. Installation selon la revendication 7, caractérisée en ce que le deuxième compresseur (13) est disposé dans une conduite (12) reliant la ligne (10) à la conduite de gaz de charge (3).

10 9. Installation selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que le deuxième compresseur (13) est relié à la ligne (10) en amont de la connexion de cette dernière au premier compresseur (9).

10. Installation selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que les premier (9) et deuxième (13) compresseurs utilisent des sous-ensembles communs.

15 11. Installation selon la revendication 10, caractérisée en ce que les premier (9) et deuxième (13) compresseurs comportent une ligne d'arbre commune (14).

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/050294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D53/047 C01B3/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 435 836 A (ANAND MADHU ET AL) 25 July 1995 (1995-07-25) column 4, line 41 - column 6, line 65; figure 1 -----	1-9
X	EP 0 579 290 A (BOC GROUP PLC) 19 January 1994 (1994-01-19) figure 6 -----	1,2,5
A		3,4,6,7
X	US 4 836 833 A (NICHOLAS DAVID M ET AL) 6 June 1989 (1989-06-06) figure 2 -----	1,7
A		2-6

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 October 2004

Date of mailing of the international search report

19/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

de Biasio, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/050294

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 5435836	A	25-07-1995	CA 2138206 A1		24-06-1994
			EP 0668096 A1		23-08-1995
			SG 42779 A1		17-10-1997
EP 0579290	A	19-01-1994	EP 0579289 A2		19-01-1994
			EP 0579290 A2		19-01-1994
			AU 2518888 A		01-06-1989
			CA 1336041 C		27-06-1995
			DE 3851822 D1		17-11-1994
			DE 3851822 T2		23-02-1995
			DE 3856113 D1		19-02-1998
			DE 3856113 T2		23-04-1998
			DE 3856462 D1		10-05-2001
			DE 3856462 T2		22-11-2001
			EP 0317235 A2		24-05-1989
			JP 1246103 A		02-10-1989
			JP 2650738 B2		03-09-1997
			US 5112590 A		12-05-1992
			US 5234472 A		10-08-1993
			ZA 8808334 A		28-11-1990
US 4836833	A	06-06-1989	NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/050294

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01D53/047 C01B3/56

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01D C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 435 836 A (ANAND MADHU ET AL) 25 juillet 1995 (1995-07-25) colonne 4, ligne 41 - colonne 6, ligne 65; figure 1	1-9
X	EP 0 579 290 A (BOC GROUP PLC) 19 janvier 1994 (1994-01-19)	1,2,5
A	figure 6	3,4,6,7
X	US 4 836 833 A (NICHOLAS DAVID M ET AL) 6 juin 1989 (1989-06-06)	1,7
A	figure 2	2-6

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

• Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11 octobre 2004

19/10/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche Internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

de Biasio, A

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5435836	A 25-07-1995	CA 2138206 A1 EP 0668096 A1 SG 42779 A1	24-06-1994 23-08-1995 17-10-1997
EP 0579290	A 19-01-1994	EP 0579289 A2 EP 0579290 A2 AU 2518888 A CA 1336041 C DE 3851822 D1 DE 3851822 T2 DE 3856113 D1 DE 3856113 T2 DE 3856462 D1 DE 3856462 T2 EP 0317235 A2 JP 1246103 A JP 2650738 B2 US 5112590 A US 5234472 A ZA 8808334 A	19-01-1994 19-01-1994 01-06-1989 27-06-1995 17-11-1994 23-02-1995 19-02-1998 23-04-1998 10-05-2001 22-11-2001 24-05-1989 02-10-1989 03-09-1997 12-05-1992 10-08-1993 28-11-1990
US 4836833	A 06-06-1989	AUCUN	